

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(51)

Int. Cl.:

D 01 f, 7/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 29 b, 3/60



(10)

Offenlegungsschrift 2 109 030

(11)

Aktenzeichen: P 21 09 030.2-43

(21)

Anmeldetag: 25. Februar 1971

(22)

Offenlegungstag: 14. September 1972

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(31)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(34)

Bezeichnung: Antistatikum

(61)

Zusatz zu: —

(32)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Allied Chemical Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Ruch, I., Dr., Patentanwalt, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Birenzvige, Amnon, Richmond, Va. (V. St. A.)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

D 1 2 109 030

ORIGINAL INSPECTED

P 21 09 030.2

21. Mai 1971

2109030

Folio A/16988

R/Sch

Allied Chemical Corporation, New York, N.Y., USA

Antistatikum

Es sind schon viele Antistatika für Garne und Gewebe bekannt, von denen aber die meisten den Nachteil haben, daß sie beim Waschen oder Chemischreinigen leicht entfernt werden, was ihre Verwendung, insbesonders bei Teppichen und der Abnutzung unterworfenen Kleidungsstücken, erheblich beschränkt hat. Die Aufbringung dieser Antistatika ist zu kostspielig und mußte nach jedem Reinigen oder Waschen erneut erfolgen.

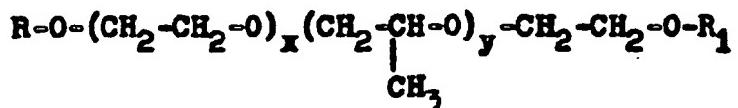
Einige der bekannten Antistatika haben sich zwar als beständig gegen Waschen und Reinigen erwiesen, verleihten dafür aber den Garnen und Geweben einen harten Griff oder beeinträchtigen Ihre Färbbarkeit.

Aufgabe der Erfindung ist die Auffindung eines guten Antistatikums, das beim Reinigen oder Waschen nicht abgeht, den Garnen und Geweben keinen harten Griff verleiht und die Färbbarkeit der Garne oder Gewebe oder die Lichtechtheit der zu ihrer Ein-

209838 / 1143

fürbung verwendeten Farbstoffe nicht beeinträchtigt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Faden aus einem synthetischen hydrophoben Polymer, insbesondere einem Polyamid, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er als Antistatikum 1 bis 10%, bezogen auf das Gewicht des synthetischen hydrophoben Polymer, an einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel



in der R ein gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, oder ein gesättigter oder ungesättigter Acylrest einer Fettsäure mit 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, R₁ ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit 2 bis 9, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Acylrest einer aliphatischen Säure mit 2 bis 9, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist oder eine der für R angegebenen Bedeutungen hat, x 40 bis 100 000, vorzugsweise 50 bis 20 000 ist und y 0 bis 25 000, vorzugsweise 0 bis 5 000, jedoch nicht größer als ein Viertel des Wertes von x ist, enthält.

Das fadenbildende hydrophobe synthetische Polymer kann ein Polyolefin, Polysulfon, Polypyrenoxyd, Polycarbonat, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyester und dergl. oder ein Gemisch von zwei oder mehr solcher Polymeren sein. Beispiele für geeignete Polymergemische sind Dispersionen von Polyester in Polyamid, wie sie beispielsweise in den USA-Patentschriften 3 369 057, 3 378 055, 3 378 056 und 3 378 602, der britischen Patentschrift 1 097 068, der belgischen Patentschrift 702 813 und den niederländischen Patentanmeldungen 66/06838 und 66/12628 beschrieben sind. Der Faden gemäß der Erfindung kann nach den bekannten Schmelzspinnmethoden aus diesen Dispersionen hergestellt werden.

209838/1143

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Faden gemäß der Erfindung aus einem Polyamid oder einem Polyester.

Geeignete Polyamide sind beispielsweise diejenigen, die durch Kondensation von Hexamethylenediamin mit Adipinsäure oder Sebacinsäure, durch Kondensation von Bis-(*p*-aminocyclohexyl)-methan mit Azelainsäure, durch Kondensation von Bis-(*p*-aminocyclohexyl)-methan mit Dodecanedicarbonsäure oder durch Polymerisation von 6-Caprolactam, 7-Aminoheptansäure, 8-Caprylactam, 9-Aminopalargonsäure, 11-Aminoundecansäure oder 12-Dodecalactam erhalten werden. Das bevorzugte Polyamid ist Poly- ϵ -caprolactam.

Geeignete Polyester sind beispielsweise diejenigen, die durch Kondensation von Dicarbonsäuren oder ihren Derivaten, beispielsweise Estern, Salzen, Anhydriden oder Säurehalogeniden, mit zwei Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindungen oder durch Kondensation von Verbindungen, die sowohl eine Alkoholgruppe als auch eine Carboxylgruppe enthalten, oder Derivaten davon, oder durch Polymerisation von Lactonen erhalten werden. Die linearen, nicht-vernetzten Polyester sind bevorzugt.

Geeignete Polyester sind beispielsweise diejenigen Polymeren, in denen die Säureeinheiten sich von aromatischen Disäuren, wie Terephthalsäure, Isophthalsäure, 5-t-Butylisophthalsäure, einer Naphthalindicarbonsäure, wie Naphthalin-2,6- und -2,7-Dicarbonsäure, einer Diphenyldicarbonsäure, einer Diphenylätherdicarbonsäure, einer Diphenylalkyldicarbonsäure, einer Diphenylsulfondicarbonsäure, einer Azodibenzoesäure, einer Pyridindicarbonsäure, einer Chinolindicarbonsäure und analogen aromatischen Säuren, einschließlich den Sulfonäureanalogen, Disäuren, die Cyclopentan- oder Cyclohexanringe zwischen den Acylgruppen aufweisen, und solchen Säuren, die am Ring Substituenten, wie Alkylgruppen oder Halogenatome, tragen, ableiten.

Der Rest der Dihydroxyverbindung, der die andere wiederkehrende Haupteinheit der Polyesterkette bildet, kann eine offenkettige aliphatische Verbindung, wie Äthylenglykol oder ein Äther davon, beispielsweise der Diäther, sein, oder kann Ringe enthalten, wie diejenigen, die einen Teil der oben genannten Diacylreste bilden. Die Carboxy- und bzw. oder die Oxygruppen können direkt an einem Ring stehen, oder zwischen ihnen und dem Ring können ein oder mehr C-Atome stehen, wie beispielsweise im 1,4-Dioxy-methylcyclohexanrest.

Der bevorzugte Polyester ist Polyäthylenterephthalat. Andere geeignete Polyester sind beispielsweise Poly-(dimethyleneclohexylenterephthalat) und Poly-(4-Äthoxybenzoat).

Das antistatische Mittel gemäß der Erfindung ist eine alkoxylierte gesättigte oder ungesättigte Fettsäure oder ein alkoxylierter gesättigter oder ungesättigter Fettalkohol. Die Alkoxyanteile können aus Polyäthyleneoxyd oder aus Blocks von Polyäthyleneoxyd und Polypropyleneoxyd, wobei die Propyleneoxydblocks bis zu 25 Mol-% ausmachen, bestehen. Der Rest R in der obigen allgemeinen Formel kann beispielsweise ein "Fett"-alkylrest, wie der Lauryl-, n-Tri-decyl-, Myristyl-, n-Pentadecyl-, Palmityl-, Margaryl-, Stearyl-, n-Nonadecyl-, Arachidyl-, n-Heneicosoyl- und Behenyl-Rest, ein Rest einer entsprechenden gesättigten Säure, wie der Lauroyl-, Palmitoyl-, Stearoyl- und Behenoyl-Rest, ein entsprechender Alkenylrest wie der Lauroleyl-, Palmitoleyl-, Linolenyl-, Behenoyl-, Ricinoleyl-, Linoleyl- und Oleyl-Rest, und ein Rest einer entsprechenden ungesättigten Säure, wie der Lauroleoyl-, Palmitoleoyl-, Linolenoyl-, Behenoyl-, Ricinoleoyl-, Linoleoyl- und Oleoyl-Rest, sein.

Der Rest R_1 in der obigen allgemeinen Formel kann die gleiche Bedeutung haben wie der Rest R oder ein anderer Rest mit kürzerer Kette sein. Beispiele für solche Reste mit kürzerer Kette sind der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Propenyl-, Butenyl-, Acetyl-, Butyryl-, Propionyl-Rest und die Reste der entsprechenden ungesättigten Verbindungen 209838 / 1143

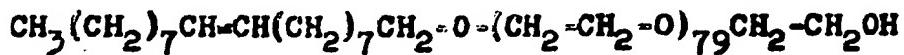
Bei Verwendung von 1 bis 10 Gew.-% an dem antistatischen Mittel, bezogen auf das Gewicht des synthetischen Polymer, erhält der Faden im allgemeinen die gewünschte antistatische Eigenschaft; jedoch werden vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% verwendet.

Das antistatische Mittel kann mit den das Polymer bildenden Reaktionsteilnehmern während der Polymerisation oder mit dem Polymerisationsprodukt am Ende der Polymerisation oder zu einem späteren Zeitpunkt mit dem geschmolzenen synthetischen Polymer, beispielsweise durch Einführen in den Mischanteil des Extruders vor dem Extrudieren der Schmelze zum Faden, vermischt werden. Alternativ kann es in üblicher Weise zu Granulien aus dem synthetischen Polymer zugemischt werden, bevor diese geschmolzen werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1

Ein mit einer Heizvorrichtung und Rührer ausgestatteter Glasreaktor wurde mit einem Gemisch von 1520 g ε-Caprolactam und 80 g Aminocapronsäure beschickt. Dann wurde das Gemisch mit Stickstoff gespült und innerhalb einer Stunde bei Atmosphärendruck unter Röhren auf 255°C erhitzt, um die Polymerisation einzuleiten. Dann wurde bei Atmosphärendruck unter Spülen mit Stickstoff noch 4 Stunden unter Röhren erhitzt, um die Polymerisation zu beenden. Während der letzten 30 Minuten der Polymerisation wurden dem Polycaproamid 48 g eines antistatischen Mittels der Formel



zugesetzt, und das Röhren wurde fortgesetzt, um das Mittel gründlich in das Polymer einzumischen. Dann wurde mit Stickstoff ein geringer Überdruck eingestellt, während das Polymer in der Form eines Bandes aus dem Glasreaktor extrudiert wurde. Dieses Band

209838 / 1143

wurde gekühlt, pelletisiert, gewaschen und getrocknet. Das Polymer war ein weißer Feststoff mit einer relativen Viskosität von etwa 55 bis 60, bestimmt bei einer Konzentration von 11 g Polymer in 100 ml 90%-iger Ameisensäure bei 25°C (ASTM D-789-62T).

Die das Antistatikum enthaltenden Polycaproamidpellets wurden bei etwa 285°C geschmolzen, und die Schmelze wurde unter einem Druck von 105 kg/cm² durch eine 16-Loch-Spinnplatte mit Lochdurchmessern von 0,35 mm zu einem Fadenbündel von 250 Denier versponnen. Das Fadenbündel wurde mit einer Geschwindigkeit von 305 m/min aufgenommen und im Verhältnis 1:3,5 verstrekt, so daß ein Garn von 70 Denier erhalten wurde. In gleicher Weise wurde ein Vergleichsgarn ohne Antistatikum hergestellt.

Beispiel 2

Das das antistatische Mittel enthaltende 70-Denier-Polycaproamidgarn und das Vergleichsgarn von Beispiel 1 wurden zu einem Gewebe mit üblicher Leinwandbindung verarbeitet. Die Garne wiesen eine halbe Z-Drehung auf. Die Gewebe wurden in üblicher Weise entfettet und dann in einem anionischen Polyamidfarbstoff, nämlich Nylomine Acid Scarlet C3GS und Nylomine Acid Yellow C3GS, enthaltenden wäßrigen Färbeblotte in üblicher Weise scharlachrot gefärbt. Das das Antistatikum enthaltende Gewebe wurde in praktisch dem gleichen Ton gefärbt und hatte im wesentlichen den gleichen Griff wie das kein Antistatikum enthaltende Polycaproamidgewebe. Auch die Lichtechnik der Färbung wurde durch die Anwesenheit des antistatischen Mittels nicht beträchtlich beeinträchtigt.

Die Gewebe wurden zu rechteckigen Stücken von 7,6 x 22,9 cm zerschnitten. Diese Muster wurden nach dem in "Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists", Ausgabe 1966, Band 42, Seiten B-123 bis B-125 unter dem Titel "Electrostatic Clinging of Fabrics: Fabric-to-Metal-Test" beschriebenen Verfahren (A.A.T.C.C. 115-1965T) auf ihre antistatischen Eigenschaften geprüft.

209838/1143

Die Zeit, die jedes Muster benötigte, um sich von selbst vollständig von einer Metallplatte abzulösen, wurde aufgezeichnet. Für jede Bestimmung wurden ein frisches Muster und frische Reibgewebe verwendet, und die Muster wurden dreimal in Richtung von sowohl Kette als auch Schuß mit Reibgeweben aus Nylon und Polyester geprüft. Die Mittelwerte der Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Die Gewebemuster wurden mehrmals gewaschen, um die Dauerhaftigkeit der elektrostatischen Ausrüstung zu ermitteln. Das Waschen erfolgte in einer herkömmlichen Waschmaschine durch Übliches Waschen und Spülen bei einer Temperatur von etwa 70°C und unter Verwendung eines üblichen Waschmittels. Anschließend wurden die Muster 30 Minuten in einem üblichen Trockner bei einer Temperatur von etwa 80°C getrocknet. Vor der Prüfung wurden die Muster mit einem sauberen trockenen Bügeleisen geeigneter Einstellung knitterfrei gemacht und dann von der trockenen Seite her wenigstens 24 Stunden bei 20% relativer Feuchtigkeit und 24°C konditioniert. (Technical Manual of the A.A.T.C.C., Seite B-124, Abschnitt 4.3, Bemerkung 9.4).

Tabelle I gibt die zur Selbstablösung der Muster von dem Metall erforderlichen Zeiten (Mittelwerte) nach 0, 5, 10 und 20 maligem Waschen an. Die Prüfung auf antistatische Eigenschaften erfolgte bei 20% relativer Feuchtigkeit (nicht 40% wie in dem A.A.T.C.C.-Verfahren) und einer Temperatur von 24°C.

- 8 -

T a b e l l e IElektrostatisch bedingtes Haften des Gewebes an Metall

Mittel der Zeiten, die zum Selbstablösen der
Muster von Metall erforderlich sind, in Se-
kunden

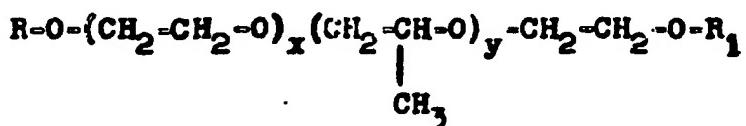
<u>Antistatisches Mittel im Ge- webe</u>	<u>ungewaschen</u>	<u>5 Wasch- zyklen</u>	<u>10 Wasch- zyklen</u>	<u>20 Wasch- zyklen</u>
kein	> 600	>600	-*	-*
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{79}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (3 Gew.-%, bezogen auf das Polyamid)	53	90	80	83

Jede Prüfung erstreckte sich über höchstens 600 Sekunden.

* Diese Prüfungen wurden nicht durchgeführt, weil die schlechten Ergebnisse der Prüfungen mit den ungewaschenen Proben und mit den fünfmal gewaschenen Proben sie unnötig erscheinen ließen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Faden aus einem synthetischen hydrophoben Polymer, insbesondere einem Polyamid, dadurch gekennzeichnet, daß er als Antistatikum 1 bis 10%, bezogen auf das Gewicht des synthetischen hydrophoben Polymer, an einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel

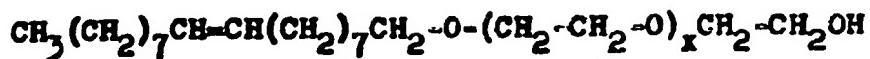


in der R ein gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen oder ein gesättigter oder ungesättigter Acylrest einer Fettsäure mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, R₁ ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen oder ein Acylrest einer aliphatischen Säure mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen ist, oder eine der für R angegebenen Bedeutungen hat, x 40 bis 100 000 und y 0 bis 25 000, jedoch nicht größer als ein Viertel des Wertes von x ist, enthält.

2. Faden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Antistatikum eine Verbindung der allgemeinen Formel von Anspruch 1 ist, in der R 12 bis 22 Kohlenstoffatome enthält und R₁ ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkenylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder ein Acylrest einer aliphatischen Säure mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen ist, x 50 bis 20 000 ist, und y 0 bis 5 000, jedoch nicht größer als ein Viertel des Wertes von x ist.

- 10 -

3. Faden nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Antistatikum eine Verbindung der Formel



ist.

4. Faden nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er 3 bis 5 Gew.-% an Antistatikum, bezogen auf das Polyamid, enthält.

5. Verfahren zur Herstellung eines Fadens wie in einem der vorhergehenden Ansprüche beansprucht, dadurch gekennzeichnet, daß in das Polymer 1 bis 10%, bezogen auf das Gewicht des Polymer, an einem Antistatikum gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche eingebracht und eine Schmelze des Gemisches dann zu einem Faden extrudiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Antistatikum den das Polymer, insbesondere ein Poly- ϵ -caprolactam, bildenden Reaktionsteilnehmern während der Polymerisation zugesetzt wird.

.....

2

1

209838/1143